

⑫ 公表特許公報(A)

平5-508432

⑬ 公表 平成5年(1993)11月25日

⑭ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 10 G 29/16  
B 01 J 20/02  
C 07 C 7/12

識別記号

庁内整理番号

Z

6958-4H  
7202-4G  
9280-4H※

審査請求 未請求  
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 9 頁)

⑯ 発明の名称 再生可能な吸着剤を用いる、プロピレン/プロパンから硫黄種を吸着する方法

⑰ 特 願 平3-512284

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)12月22日

⑲ 出 願 平3(1991)6月11日

⑳ 国際出願 PCT/US91/04106

㉑ 国際公開番号 WO92/00261

㉒ 国際公開日 平4(1992)1月9日

優先権主張 ㉓ 1990年6月22日 ㉔ 米国(US) ㉕ 542,289

⑰ 発 明 者 ノリス、ドナルド・ジェイムス カナダ国、エヌ73・3ブイ3、オンタリオ州、クリアウォーター、  
アーリントン・アベニュー 1231

⑱ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国、07036 ニュー・ジャージー州リンデン、イース  
ツ・インク ト・リンデン・アベニュー 1900

⑲ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外2名

⑳ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

- 1 メルカプタン、有機スルフィド及びジスルフィドから成る群から選ばれた少なくとも1種の硫黄種の初期量を含む炭化水素流れを外部から水素を添加することなく、前記の硫黄種を前記炭化水素流れから除去するのに適する条件下で前記硫黄種を吸着できる触媒で接触させ、前記の硫黄種の低減量を含む炭化水素流れを生成することを含む、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 2 前記触媒が金属硫化物を含む、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 3 前記金属硫化物が、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化亜鉛及び酸化銅及び、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化亜鉛及び酸化銅から成る群から選ばれた少なくとも2種の混合物から成る群から選ばれた、請求項2に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 4 酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化コバルト及び酸化モリブデンの混合物及び酸化ニッケル及び酸化モリブデンの混合物から成る群から選ばれた、請求項3に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 5 前記触媒が少なくとも10%全重量の前記金属硫化物を含む、請求項4に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。

- 6 前記触媒が、支持体に担持された粒状の前記金属硫化物を含む、請求項3に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 7 前記支持体が不活性支持体である、請求項5に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 8 前記不活性支持体が、アルミナ、シリカ及び粘土から成る群から選ばれた物質である、請求項7に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 9 前記支持体がアルミナである、請求項8に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 10 前記炭化水素流れが、オレフィン類から成る群から選ばれた、請求項4に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 11 前記オレフィン類が、エチレン、プロピレン、ブタン及び、エチレン、プロピレン及びブタンの混合物から成る群から選ばれた、請求項10に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 12 前記炭化水素流れが、エチレン、プロピレン、ブタン及び、エチレン、プロピレン、ブタン、エタン、プロパン及びブタンの混合物から成る群から選ばれたオレフィン類から成る群から選ばれた少なくとも1つの種を含む、請求項4に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
- 13 前記炭化水素流れがプロピレンを含む、請求項12に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。

- 方法。
- 14 前記炭化水素流れが、プロピレン及びプロパンの混合物を含む、請求項13に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 15 前記炭化水素流れが、約100wppm以下の前記の少なくとも1つの硫黄種を含む、請求項12に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 16 前記の少なくとも1種の硫黄種の前記量が約5wppm-100wppmである、請求項15に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 17 前記の少なくとも1つの硫黄種の前記量が約5wppm-50wppmである、請求項16に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 18 前記の少なくとも1種の硫黄種が、有機スルフィド及びメルカプタン類から成る群から選ばれる、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 19 前記の少なくとも1種の硫黄種が有機スルフィドから成る群から選ばれる、請求項18に記載の、炭化水素流れから汚染物質を除去する方法。
  - 20 前記有機スルフィドが、硫化メチル、硫化エチル及び硫化プロピル及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項19に記載の、炭化水素流れから汚染物質を除去する方法。
  - 21 前記の少なくとも1種の硫黄種がメルカプタン類から成る群から選ばれる、請求項18に記載の、炭化水素流れから汚染物質を除去する方法。
  - 22 前記メルカプタン類が、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン及びブチルメルカプタンから成る群から選ばれる、請求項21に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 23 前記スルフィドが、硫化ジメチル、メチルエチルスルフィド、硫化ジエチル、メチルプロピルスルフィド及びエチルプロピルスルフィドから成る群から選ばれる化合物である、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 24 前記ジスルフィドが、二硫化ジメチル、二硫化ジエチル、二硫化ジプロピル、メチルエチルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、エチルプロピルジスルフィド及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 25 前記の少なくとも1つの硫黄種を吸着するのに適する前記条件は、約-50℃乃至約150℃の範囲の温度を含む、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 26 前記温度が約50℃乃至約100℃の範囲である、請求項25に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 27 前記の少なくとも1つの硫黄種を吸着するために適する前記条件は、約0psig乃至約2,000psigの範囲の圧力を含む、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 28 前記圧力が約150psig乃至約1,100psigの範囲である、請求項27に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 29 前記の少なくとも1つの硫黄種を吸着するために適する前記条件は、0.1v/v/h乃至約30v/v/hの時間当たり液体空間速度を含む、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 30 前記の時間当たり液体空間速度は約0.5v/v/h乃至約10v/v/hである、請求項29に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 31 前記の少なくとも1つの硫黄種を吸着するために適する前記条件は、約50℃乃至約175℃、約150psig乃至約1,100psigの圧力そして約0.5v/v/h乃至約10v/v/hの液体空間速度を含む、請求項1に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 32 前記の得られた炭化水素流れ中の前記の少なくとも1つの硫黄種の前記低減量は、前記炭化水素流れ中に存在する初期量の約20重量%未満である、請求項31に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 33 前記条件が約75℃の温度、約175℃の圧力そして約1v/v/hの時間当たり液体空間速度を含む、請求項32に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 34 前記の得られた炭化水素流れ中に、初期に存在する前記の少なくとも1つの硫黄種の前記低減量は、前記炭化水素流れ中に存在する初期量の約10重量%未満である、請求項33に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 35 前記触媒は、酸化コバルト及び酸化モリブデンの混合物、酸化ニッケル及び酸化モリブデンの混合物及び酸化ニッケルから成る群から選ばれる、請求項34に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 36 前記条件が約75℃-130℃の温度そして約1v/v/h-4v/v/hの時間当たり液体空間速度を含む、請求項31に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 37 前記の得られた炭化水素流れ中に、初期に存在する前記の少なくとも1つの硫黄種の前記低減量は、前記炭化水素流れ中に存在する初期量の約20重量%未満である、請求項36に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。
  - 38 前記触媒が、酸化コバルト及び酸化モリブデンの混合物から成る群から選ばれる金属酸化物を含む、

請求項37に記載の、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。

再生可能な吸着剤を用いる、プロピレン／  
プロパンから硫黄種を吸着する方法

### 1. 発明の分野

本発明は、炭化水素流れからの硫黄種の除去に関し、特に、外部から水素を添加せずに炭化水素流れからメルカプタン、有機硫化合物及び二硫化物から成る群から選ばれる硫黄成分を除去する方法に関する。

より特定すると、本発明は、硫黄種を吸着可能な触媒、すなわち、好ましくは、酸化コバルト及び酸化モリブデンの混合物、酸化ニッケル及び酸化モリブデンの混合物又は酸化ニッケルから成る群から選ばれる金属酸化物を含有する触媒を、外部から水素を添加せずに、炭化水素流れから硫黄種を吸着するのに適する条件下、すなわち、約75℃-175℃の温度、好ましくは約75℃、150 psig-1100 psig、好ましくは約175 psigの圧力、約0.5v/v/h-10v/v/hの、好ましくは1v/v/hの時間当り液体空間速度である条件下で、例えばプロピレン及びプロパンを含有するオレフィン性炭化水素流れに接触させ、硫黄種、すなわち、二硫化物、有機硫化合物及びメルカプタンを含有する硫黄種の量を低減させる、すなわち、炭化水素供給原料流れにおける硫黄種の最初の含量に関して約20重量%未満に低減させる、オレフィン性炭化水素流れから硫黄種を吸着させる方法

に関する。

### 2. 背景と物質の説明

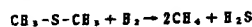
石油工業において、高オレフィンプラントでは、一般的にプロピレン、プロパン、ブチレン及びブタンを種々の量で含有するプロピレン供給原料、通常、50%のプロピレン及び50%のプロパンの混合物を用いる。一般的なプロピレン供給原料は通常約5-50 ppmの種々の硫黄種を含有する。ジメチルスルフィド、メチルエチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、メチルメルカプタン及びエチルメルカプタンが、前記供給原料流れ中に存在する最も一般的な硫黄種である。

しかし、オリゴマー化中、硫黄種は高オレフィンと結合する傾向がある。硫黄を含有する高オレフィンは種々の化学的工種用の供給原料として用いられ得るが、一般的に高オレフィン炭化水素流れ中の硫黄は、オレフィン性炭化水素供給原料中に存在せず又は前記供給原料から除去された場合よりも、質的に低い生成物流れの産生の一因となる。

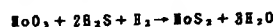
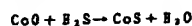
本発明がなされる前に、高オレフィン生成物を脱硫するための触媒ニッケル触媒についての試みがなされてきたが、そのような方法も数多くの欠点を有する。

この目的のために提示されてきた公知の脱硫技術の典型的な例には、ジメチルスルフィド(DMS)及びジメチルジスルフィド(DMDS)をアルミナ上のコバルト-モリブデン(CoMo)又はニッケル-モリブデン

(NiMo)のような硫化された従来の水素添加脱硫触媒に於ける技術を含む。そのような触媒硫化において、不活性の金属酸化物は下記に示すように硫化金属に変換する。6,000-20,000 wppmのDMS又はDMDSを含有するナフサ又は軽油流れを水素ガス流れと混合し、200℃乃至300℃に加熱する。その混合物が、金属酸化物形態の触媒上を通過すると、硫黄種は水素によって熱分解及び接触分解され下記のように硫化水素及びメタンを生成する。



硫化水素は触媒における金属酸化物と反応し、相当する硫化物を形成する。



従来、これらの金属硫化物触媒は水素とともに用いられ、炭化水素供給原料中の硫黄を硫化水素に接触的変換し、硫黄を単純なストリッピングによって除去する。

水素を用いる同様な方法は、上記触媒がアルケンの水素添加を触媒することがよく知られているように、プロピレンの水素添加脱硫することに用いることができない。特定の理論に縛られることを望まないが、金属硫化物触媒を用いる水素添加脱硫法はプロピレンを、硫黄の除去と一緒に又は硫黄の除去よりも選択的に水素添加し、望ましくないプロパンにすると考えられる。

Weikartらによる米国特許第2,959,538号は、脱硫化された炭化水素及び水素蒸気及びガスを精製塔に通す前にハイドロファイニングの結果として存在する硫化水素を $H_2O$ 及び硫化亜鉛に変換するために、ハイドロファイニングされた生成物を200 p.s.i.g.における硫化亜鉛ドラムに通過させることを包含するナフサ、重油及びディーゼル油留分を含有する石油供給原料を水素添加脱硫する方法に関する。

Pearceによる米国特許第3,063,936号は、一酸化炭素及び、直留ナフサを改質する蒸気によって生成する水素の混合物からメタノールの製造に用いられることを目的とする炭化水素油の脱硫に関する。脱硫は、得られた生成物を硫化水素吸収触媒に接触させ、約350℃乃至450℃の温度、約1乃至50気圧の圧力で硫化亜鉛、硫化マンガンを又は硫化鉄、好ましくは硫化亜鉛を含む接触物質に通過させ、気化された炭化水素油を水素とともに、350℃乃至450℃の温度、約1乃至50気圧の圧力で水素添加脱硫触媒に通過させる工程を含む3つの工程で起こる。接触物質には、硫化亜鉛、硫化マンガンを又は硫化鉄が含まれ、硫化亜鉛が好ましい。水素添加脱硫触媒はアルミナに担持された、パラジウム、白金又はモリブデン酸コバルトから成る群から選ばれ、モリブデン酸コバルトはコバルトとモリブデンの酸化物から成ることが開示されている。硫化水素を吸収することが可能な、通する物質がその方法の第三の工程に用いられるが、好ましい、吸収

する物質には硫化亜鉛、硫化マンガンを又は硫化鉄が含まれ、硫化亜鉛が好ましい。

Laceyによる米国特許第3,660,276号は、二酸化炭素含有の水素化ガス中の気化油の混合物を水素添加脱硫触媒、そして次に硫化水素を吸収し、そしてカルボニル硫化物を吸収させるか又は、カルボニル硫化物を硫化水素に変換し、そして硫化水素を吸収することにより存在するカルボニル硫化物を除去することができる物質に通過させ、炭化水素留出油を脱硫する方法に関する。水素添加脱硫触媒はモリブデン又はニッケル又はコバルトを含有し、好ましい触媒は、ニッケルの存在及びアルミナに担持されることによって促進されるモリブデンを含有することが開示されている。水素添加脱硫触媒の他の開示された例には、コバルトで被覆され、アルミナ上に担持されたモリブデンである。硫化水素を定量的に吸収することができ又、カルボニル硫化物を除去することができるとして硫化亜鉛が開示され、その代替物として硫化亜鉛-硫化銅組成物が開示されている。

Courtyによる米国特許第4,088,736号は、硫化亜鉛、アルミナ及びIIA族金属の酸化物から成る塊上に硫化水素を吸収させることを含み、IIA族金属酸化物の大部分がアルミン酸又はシリコアルミネートの形態である硫化水素含有気体を生成する方法に関する。この目的に有用であると開示されている固体接触物質は、熱に安定なそして再生できると記載されており、0.1乃至30重量%の

シリカ又は、 $H_2S$ 、 $CO_2$ 、 $CS_2$ の吸収及びその吸収物質の再生を容易にする、銅、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガンを、鉄、コバルト及びニッケルから成る群から選ばれた金属の酸化物の一種又は数種であり得る付加成分の存在とともに又は存在なしに、20-85重量%の硫化亜鉛、0.9-50重量%のアルミナ及び2-45重量%のIIA族金属の酸化物を含有する。

米国特許第4,300,999号は、部分的に気化された油、水素含有ガス及び水素を硫化亜鉛に通過させることにより硫化水素を吸収させる軽油精製に関し、除去される有機硫黄化合物がカルボニル硫化物( $CO_2S$ )及び二硫化炭素( $CS_2$ )として開示されている。

Parbaによる米国特許第4,313,820号は、硫化水素を含有する流体流れを、亜鉛、チタン及び、バナジウム、クロム、マンガンを、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、レニウム及びそれらの配合物から成る群から選ばれる少なくとも1つの促進剤から成る吸収組成物で接触させることにより流体流れから硫化水素を除去することに関する。流体流れに有機硫黄化合物が存在する場合、吸収組成物は水素添加脱硫触媒として作用し、有機硫黄化合物中の硫黄を硫化水素に変換し、その後、吸収組成物により流体流れから硫化水素を除去することが開示されている。流体流れにオレフィン汚染物質が存在する場合、吸収組成物は水素添加触媒として作用し、オレフィン汚

染物質をパラフィン類に変換する。

Leeによる米国特許第4,533,529号は、硫黄化合物の硫化水素への変換に十分な還元当量物の存在下で硫化亜鉛を接触することにより、又はその代わりに、硫化亜鉛に接触させる前に硫黄化合物を硫化水素に変換することによりクラウスプラント廃棄ガス流れ(Claus plant tail gas stream)から硫黄を除去することに関する。

Slaughによる米国特許第4,571,445号は、硫黄化合物含有炭化水素液を、粒状アルミナに、少なくとも1つの、酸化ナトリウム、酸化バリウム、酸化カルシウムに分解できる化合物又は酸化カリウムに分解できる塩を結合させることにより調製される吸収剤を接触させることにより液体複合ジオレフィン炭化水素から硫黄化合物の量を低減させることに関する。

Johnsonによる米国特許第4,593,148号は、気体流れに、酸化銅と硫化亜鉛から成り、好ましくは、水酸化銅と水酸化亜鉛の水酸化物を共沈させ、次にその水酸化物を $CuO$ と $ZnO$ に変換させるために水酸化物を加熱することに関し、水酸化アルミニウムが、吸収剤物質の任意成分として開示されている。

パニッシュ・アニリン及びソーダ・ファブリック・アクチェンゲゼルシャフトによる英国特許第1,142,339号は、金属酸化物を用いて気体混合物からのカルボニル硫化物の除去に関する。

発明の要旨

本発明によれば、硫黄種を分解することを促進し、それによりプロピレンの望ましくないプロパンへの水素添加を避けるために、金属硫化物を、水素を用いることなく、プロピレン/プロパン流れのようなオレフィン流れから、硫黄種、すなわち、メルカプタン類、有機硫化物及び二硫化物を吸着するのに用いる。

本発明の方法は、担持されない金属硫化物又は不活性支持体に担持された金属硫化物である吸着剤粒体を吸着床として1つ以上の容器に供給することを包含する。その後、約5-100wppmの種々の種類としての硫黄、好ましくは、メルカプタン類、有機硫化物及び二硫化物から成る群から選ばれる硫黄種を含有するプロピレン/プロパンの流れを必要に応じて加熱又は冷却し、吸着床を通す。一般的な操作条件は、約50℃乃至175℃の温度、約150psig-1100psigの圧力、約0.5v/v/h-10v/v/hの時間当り液体空間速度である。その後、処理された、硫黄が含有されないプロピレン/プロパンを従来の高オレフィン工程に供給する。不活性化された吸着剤は再生される。

しかし、より一般的には、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法には、メルカプタン類、有機硫化物、二硫化物から成る群から選ばれる少なくとも1種の硫黄種を含有する炭化水素流れに外部から水素を添加せずに、炭化水素流れから硫黄種を吸着できる触媒により炭化水素流れから硫黄種を吸着するのに適した条件下で前記触

媒を接触させ、炭化水素供給原料中に最初に存在する硫黄種の量より低減された硫黄種の量を有する炭化水素流れを生成する。

媒を接触させ、炭化水素供給原料中に最初に存在する硫黄種の量より低減された硫黄種の量を有する炭化水素流れを生成する。

本発明の目的のために、この目的に適した触媒には、金属硫化物、好ましくは、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化亜鉛及び酸化銅及び、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化亜鉛及び酸化銅の混合物から選ばれた金属硫化物が含まれる。この触媒は触媒の全重量の少なくとも約10%の金属硫化物を含有することが好ましい。

本発明において処理されるオレフィン類は、エチレン、プロピレン及びブチレン及び、これらのオレフィン類とエタン、プロパン及びブタンの混合物から成る群から選ばれることが好ましい。炭化水素流れは、プロピレン及びプロパンの混合物を含有するのが最も好ましい。

本発明における、処理されるオレフィン供給原料に存在する硫黄種は、有機硫化物、二硫化物及びメルカプタン類から成る群から選ばれ得る。メルカプタン類は、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン及びプロピルメルカプタンから成る群から選ばれる。有機硫化物は、硫化メチル、硫化エチル及び硫化プロピル及びこれらの混合物から成る群から選ばれ得る。二硫化物は、二硫化ジメチル、二硫化ジエチル、二硫化ジプロピル、メチルエチルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、エチルプロピルジスルフィド及び、二硫化ジメチル、二硫化

ジエチル、二硫化ジプロピル、メチルエチルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、エチルプロピルジスルフィドの混合物のような、それらの混合物から選ばれる。

本発明における炭化水素流れは約100wppm以下の量の硫黄種を含み得るが、一般的には約5wppm-100wppm、より一般的には5ppm-50ppmである。

本発明において、オレフィン炭化水素から、メルカプタン類、有機硫化物及び二硫化物から成る群から選ばれる硫黄種を吸着する方法は、約50℃乃至約150℃の温度、好ましくは約50℃乃至約100℃の温度、約0psig乃至約2000psigの圧力、好ましくは約150psig乃至1100psigの圧力、約0.1v/v/h乃至約30v/v/hの時間当り液体空間速度、好ましくは約0.5v/v/h乃至約10v/v/hの時間当り液体空間速度を含む、炭化水素流れから硫黄種を吸着するのに適した条件下で外部から水素を添加することなく行われる。最も好ましくは、本発明の方法は、約75℃の温度、約175psigの圧力及び約1v/v/hの時間当り液体空間速度を含む条件下で外部からの水素の添加なしに行われる。

本発明によれば、得られる炭化水素の硫黄種の低減量は、炭化水素供給原料中に最初に存在する量に関して約1%である。好ましくは、本発明の吸着方法により処理

#### 図面の簡単な説明

第1図は、吸着工程が約50℃-175℃の温度、175psig-1100psigの圧力で行われ、実質的に硫黄を含有しないプロピレン/プロパンの生成物流れを発生する本発明により硫黄の初期量が5wppm-100wppmを含有するプロピレン/プロパンから硫黄を除去する方法を示すフローチャートである。

第2図は、約75℃-130℃の温度、1v/v/h乃至4v/v/hの時間当り液体空間速度で本発明における触媒吸着方法が行われたプロピレン/プロパン流れからの硫黄の除去を示すグラフである。

#### 詳細な記載

本発明において、触媒種の分解及び、プロピレンの望ましくないプロパンへの水素添加を最小にするように、水素を用いずにプロピレン/プロパン流れから硫黄を吸着するのに金属硫化物が用いられる。

第1図に言及すると、担持されていない金属硫化物又は不活性支持体に担持された金属硫化物は吸着剤床1及び2に供給される。5wppm-100wppmの硫黄を含有するプロピレン/プロパンのようなオレフィン炭化水素流れは約50℃乃至175℃の温度に加熱し、約175psig-1100psigの圧力及び0.5v/v/h-10v/v/hの時間当り液体空間速度で吸着剤床を通す。

次に、實質的に硫黄を含有しないプロピレン/プロパン生成流れを一般的に3として示されている従来の高オレフィン工程に供給する。

本発明の目的に有用な好ましい高オレフィン法は、米国特許第 4,875,483号に開示され、その全記載を本明細書に参考として組み込む。

従来の高オレフィン法では、選択された低オレフィンを触媒固体触媒と反応させ、高炭素数の分岐したモノオレフィン類を生成させる。得られたこれらのモノオレフィン類はオキソアルデヒド（その後水素添加され得て相当するオキソアルコールになり、そしてフタレート可塑剤を生成するための中間体として用いられ、ノニルフェノール及びドデシルベンゼンのような洗剤としても用いられ得る）を生成するためのヒドロホルミル化の供給原料として用いられる。用いられ得る低オレフィンは、プロピレン、ブテン類及びペンテン類又はそれらの混合物を含む。例えば、水素分解及び石油接触分解からのプロピレン及びブテン類は適する混合物である。どの異性オレフィンも単一で又は混合物として用いられる。

オレフィン供給原料は一般的に最初に処理されて、有害量の、有機硫黄のような不純物及びジオレフィン、例えば硫化水素、メルカプタン類、メチルアセチレン、プロパジエンを除去される。そのような供給原料予備処理には、従来の、モノー又はジエタノールアミンでの不純物の吸収及び、硫黄除去のためのかせいアルカリ溶液洗

浄工程それに続くジオレフィン及びアセチレン含量を低減するための選択的接触水素添加を包含する。

一般的に、オレフィンの他に、パラフィン類及び水も導入される。前記パラフィン類には、プロパン、ブタン及びペンタンが含まれ、選択されるパラフィンは、プロピレン供給原料に対してのプロパン、ブチレン供給原料に対してのブタン等のように、一般に、選択されるオレフィンと同じ分子構造を含む。プロパンの機能は、反応器内で過度の触媒温度になるのを防ぐためのオレフィン供給原料の希釈剤としてであり、それによって望ましくない発熱を抑制することである。その他に、一般的には供給原料中に水が用いられ、その水の含量は触媒触媒の水和量を制御するために選択される。そのような水含量制御は触媒触媒の活性度及び寿命を維持するために重要である。一般的に、そのようなオリゴマー化反応器に対するオレフィン供給原料は、約20重量%乃至60重量%のオレフィン、約40重量%乃至80重量%のパラフィンそして約0.01重量%乃至0.07重量%の水を含む、より典型的には、約30重量%乃至40重量%のオレフィン、約60重量%乃至70重量%のパラフィンそして約0.02重量%乃至0.04重量%の水を含む。しかし、パラフィンと水の量及びオレフィンの量は、選ぶオレフィン、オリゴマー化反応器において用いられる温度及び圧力、企図する生成物、用いられる反応器の型及びその他の因子によって非常に広い範囲で変わり得る。

一般的に、オリゴマー化反応は約150℃乃至230℃、より一般的には約165℃乃至215℃の温度そして約4100 kPa乃至約8200 kPa、より一般的には約4800 kPa乃至約7000 kPaで行う。オレフィンオリゴマー化反応器に用いられる正確な温度及び圧力は多くの因子に依存し、そのなかで供給するオレフィンのタイプ、企図する生成物のオレフィン分布及びその他の因子に依存する。

オレフィンは液体又は蒸気形態で反応器を通過することができ、供給原料速度は一般に約1乃至約3.5  $\text{kg} \cdot \text{h}$ 、一般に約2乃至約3  $\text{kg} \cdot \text{h}$ である。

オリゴマー化は発熱反応であるので、反応器が触媒を含有する多工程の容器を含む場合、触媒工程の間で急冷することにより、選ばれたパラフィンガスで急冷することにより又は、複数の平行に並んだ管の中に触媒が含有されており、所望の熱量を取り除くために蒸気発生のために冷水をそのまわりを循環させた管状反応器内で反応を行うことによって所望の反応温度が定型的に維持される。

触媒触媒は定型的な、シリカゲル又は、珪藻土、多孔質珪藻土等を含む、シリカの性質を有する他の物質に担持された触媒を含む。そのような定型的な触媒触媒は米国特許第 2,586,852号及び2,713,560号に開示されており、その開示文体を参考として本明細書に組み込む。

#### 実施例 1

メチルエチルスルフィドからの約30 wppmの硫黄、硫化ジエチルからの7 wppmの硫黄及び種々の他の硫黄種からの3 wppmの硫黄から成る約40 wppmの硫黄を含有するプロピレン/プロパン流れを、前記硫黄を含有する高オレフィン炭化水素流れを、水素を外から添加することなく、75℃の温度、175 psigの圧力及び1 v/v/hの時間当たり液体空間速度で、市販のCoMo酸化触媒すなわち、4%のCoO及び15%のMoO<sub>3</sub>で充填された触媒床に通すことにより、第1図に示されているように本発明により処理した。そのような条件下で、供給原料中に存在する硫黄種の初期量の80%より多いそして少なくとも95%の量の硫黄の除去が行われた。

#### 実施例 2

外部から水素を添加することなく、下記に特定した条件で、実施例1とおおよそ同じ割合、約16 wppm及び40 wppmで存在する硫黄種を含有する、いくつかのプロピレン/プロパン高オレフィン炭化水素供給原料に第1図に示されているように、本発明の方法を繰り返した。そのような実施の結果は下記の表の通りである。

第 1 表

プロピレン/プロパンからの硫黄除去  
触媒：シアンミド HD 8 20 CoMo

供給原料 実施	硫黄 (wppm)	温度 (°C)	圧力 (psig)	空間 速度 (v/v/h)	生成物 硫黄 (wppm)	硫黄 除去 %
1	40	50	710	4.0	20	50
2	40	50	705	3.8	24	40
3	40	175	705	1.0	25	38
4	40	75	175	1.0	2	95
5	40	75	715	4.0	60	-
6	16	175	180	4.2	14	12
7	16	175	710	1.1	7	56
8	16	75	700	4.0	2	81

実施例 3

外部から水を添加することなく、下記に特定した条件で、実施例 1 とおおよそ同じ割合の硫黄量の初期量を含有する、いくつかのプロピレン/プロパン高オレフィン炭化水素供給原料に、第 1 図に示されているような本発明の方法を繰り返した。そのような実施の結果は下記の表の通りである。

第 2 表

種々の金属硫化物触媒でのプロピレン/  
プロパンからの硫黄除去

供給原料 実施	硫黄 (wppm)	温度 (°C)	圧力 (psig)	空間 速度 (v/v/h)	液体空間 速度	硫黄除去 CoMo NiMo Pt 支持体
1	16-40	75	175	1	80-95	>95 >90 <10
2	15-40	75	700	4	0	>90 0 (1)
3	13-18	175	175	4	80	- 80 <10(2)
4	13-40	175	700	1	30-55.50-60	<10 <10 <10

- (1) 操作順序での条件 1 の後にすぐ実施  
(2) 操作順序での条件 4 の後にすぐ実施

その後に、本発明により、金属硫化物触媒は約 400°C で空気及び蒸気の混合物を用いて再生できる。その再生は触媒表面からコークスを除去し、金属硫化物を再酸化し、相当する金属硫化物を得た。このように、上記のように、高オレフィン流れから硫黄量を除去するために用いられた消費したすなわち非活性化された吸着剤をその場で再生することができ、又は非活性化吸着剤は取り出されそして従来技術を用いて現場外で再生することができる。第 1 図に例示されていることから明らかのように、直列の最初の (lead) 位置からの容器は残りの容器で操作を続けている間に再生を行わせることができる。その後

に再生された床を戻し直列の最後の容器として使える。

消費した吸着剤の質的な再生は下記の操作によって行うことができる。

消費した吸着剤床を、窒素、蒸気、メタン等のような硫黄を含まないそして水を含まない不活性ガスでバージし、その後不活性ガスでのバージを続けながら約 200°C に加熱しそして少なくとも 45 分間その温度を維持した。その後、不活性ガスでのバージを続けながらその吸着剤床を冷却し、操作温度にした。

上記の再生中に失った能力の大部分を回収するために、定期的に、より苛酷な再生が求められる。より苛酷な再生には、高温での、空気での触媒の再酸化が含まれる。このように、吸着剤床を、バージするガスが 1-20% の酸素を含有するように、空気又は、空気及び、窒素又は蒸気のような不活性ガスの混合物でバージし、400°C - 500°C に吸着剤床を加熱した。その後バージガスの供給をその温度で 4-72 時間続けた。最後に吸着剤床を冷却し、吸着形態を再開した。

本発明を、特別な手段、物質及び実施態様に関して記載したが本発明は開示された特定のものに限定されるものではなく、前に述べた記載は本発明の好ましい実施態様である。従って本発明は開示された特定のことに限定されず、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、すべての同等な、種々の改変及び変更を本発明においてなすことができる。

FIG. 1

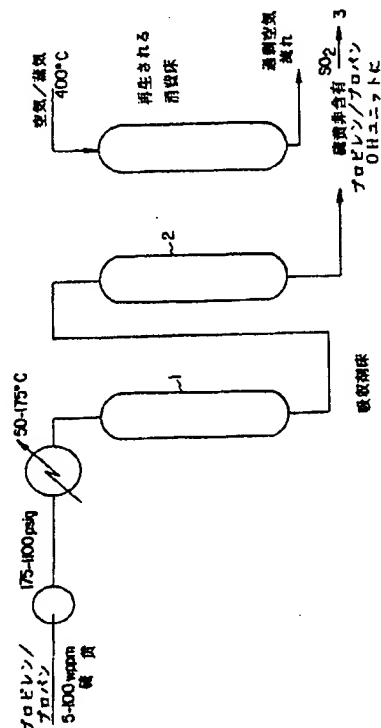
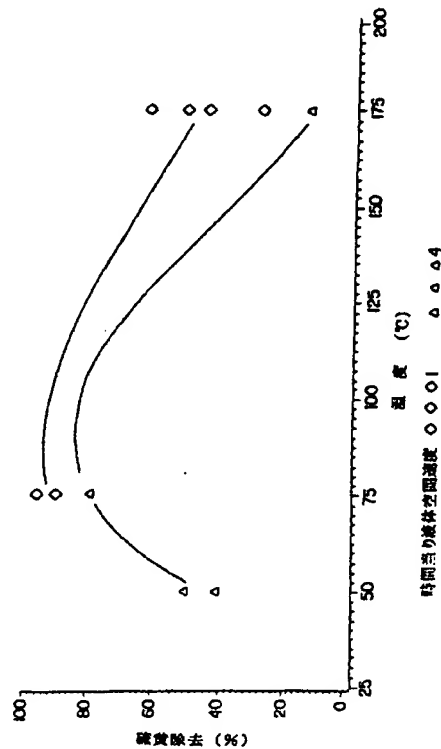


FIG. 2



## 要約書

メルカプタン、有機スルフィド及びジスルフィドから成る群から選ばれる少なくとも1つの硫黄種の初期量を含有する炭化水素流れに、外部から水素を添加せずに、炭化水素流れから少なくとも1つの硫黄種を除去するのに適する条件下で、硫黄種を吸着することができる触媒を接触させ、少なくとも1つの硫黄種の低濃度を含有する炭化水素流れを生成することを包含する、炭化水素流れから硫黄成分を除去する方法。

## 国際調査報告

International Application No. PCT/US 91/04106	
I. CLASSIFICATION OF SELECTED MATTER (of official classification records only, however add)	
Considering the International Patent Classification (IPC) or the International Classification and IPC	
Int. Cl. 5	C 07 C 7/148
II. FIELDS SEARCHED	
Medium (understanding) Search	
Classification System	Classification System
Int. Cl. 5	C 07 C 7/100
Discontinue Search when these Minimum Requirements in the Claims have been met (as indicated in the Field Search)	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to Claim No.
X	US, A, 2291581 (W.A. SCHULZE) 28 July 1942, see claims
X	US, A, 2401334 (B.E. BURK et al.) 04 June 1946, see claims
X	FR, E, 78229 (OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE) 1962, see abstract
X	FR, E, 92988 (THE NORTH WESTERN GAS BOARD) 24 January 1969, see abstract
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" documents which are published in or after the International</p> <p>"C" documents which have been published in priority documents or which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"D" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"E" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"F" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"G" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"H" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"I" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"J" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"K" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"L" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"M" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"N" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"O" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"P" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"Q" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"R" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"S" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"T" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"U" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"V" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"W" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"X" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"Y" documents which are cited in the abstracts of the documents</p> <p>"Z" documents which are cited in the abstracts of the documents</p>	
IV. CREATING DATA	
Date of the International Search	Date of the International Search Report
30-09-1991	18 NOV 1991
Examination of the International Search	Examination of the International Search
EUROPEAN PATENT OFFICE	MEMO N. KLIPPER

## 国際調査報告

US 9104106  
SA 49407

This report sets out the results of the search conducted by the European Patent Office (EPO) for the international patent application. The documents are as indicated in the International Patent Classification (IPC) and the International Classification of Patents (ICP). The European Patent Office is not responsible for the accuracy of the information provided in this report.

Patent Application No. in search report	Publication Date	Patent (family number)	Publication Date
US-A- 2291581		None	
US-A- 2401334		None	
FR-E- 78229		None	
FR-E- 92988	24-01-69	BE-A- 699948	14-12-67
		CH-A- 484849	31-01-70
		DE-A, C 1667207	08-04-72
		FR-A- 1426775	
		GB-A- 1049918	
		GB-A- 1194482	11-06-69
		GB-A- 1194483	11-06-69
		NL-A- 6803315	07-10-65
		NL-A- 6708319	10-12-67

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92



第1頁の続き

④Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 7/148		9280-4H
9/08		9280-4H
11/08		9280-4H
// C 07 B 61/00	3 0 0	